

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-052594

(43)Date of publication of application : 25.03.1985

(51)Int.Cl.

C25D 5/54

B24D 3/00

(21)Application number : 58-160977

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 01.09.1983

(72)Inventor : SENDA KYOICHI
KASAHARA MAKOTO

(54) METHOD FOR COATING CERAMIC GRANULE WITH METAL HAVING PROJECTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain ceramic granules each covered with a metallic layer having many projections on the surface as superior abrasive grains by chemically coating ceramic granules to form smooth metallic surfaces having few active sites before carrying out electrolytic coating.

CONSTITUTION: Ceramic granules are chemically coated to make the surfaces smooth and to cover the surfaces with uniform metallic layers. The chemically coated ceramic granules are electrolytically coated with a metal. Ceramic granules each covered with a metallic layer having many stable projections on the surface are obtd. The ceramic granules are used as superior abrasive grains for a resin bonded grindstone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-52594

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月25日

C 25 D 5/54
B 24 D 3/007325-4K
6551-3C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 セラミックス粒子の突起を有する金属コート方法

⑯ 特 願 昭58-160977

⑰ 出 願 昭58(1983)9月1日

⑱ 発 明 者 千 田 恭 一 東京都港区芝大門2丁目1番1号
⑲ 発 明 者 笠 原 真 塩尻市宗賀545-2
⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
㉑ 代 理 人 弁理士 志賀 正武

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックス粒子の突起を有する金属コート方法

2. 特許請求の範囲

セラミックス粒子を先ず化学コート法により、活性点の少ない平滑な面に金属コートし、次いで電解法により金属コートすることを特徴とするセラミックス粒子の突起を有する金属コート方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はダイヤモンド、立方晶窒化ほう素、アルミナ、炭化けい素等のセラミックス粒子を表面に突起を有する金属層によつてコートする方法に関する。

一般に、ダイヤモンド、立方晶窒化ほう素(以下CBNという)等のセラミックス粒子をレジンボンド砥石の砥粒として使用する場合には、セラミックス粒子をそのまま用いず、粒子を金属によつてコートし、これを砥粒として用い、放熱およ

びレジンの結合力をよくし、研削比を向上させており、種々の金属コート方法、例えば表面に凹凸又は突起を有する金属コート方法などが発表されている。

例えばダイヤモンド粒子をNiコートする場合、第1層として化学コートにより緻密な金属Niコート層、第2層として化学コートにより粒状の突起を有するNi金属コート層、第3層として化学コートによる緻密なNi金属コート層を順次固着させる方法(特公昭52-27874)、或いはダイヤモンドまたはCBN粒子を導電性付与のため SnCl_2 の塩酸酸性溶液によつて処理する条件化処理(感受性化処理)、表面を活性化するため塩化パラジウムの塩酸酸性溶液等で処理する活性化処理つといてNi化学コート処理、または活性化処理およびNi化学コート処理或いはNi化学コート処理のいずれかの処理を2回以上繰返して上記粒子表面に細い突起を有するNi金属コート層を形成する方法(特公昭56-24714)等がある。

しかし、両者は、工程が複雑、かつ、高温反応である等のため、コストが高い。又、得られたコート層の表面突起も非常に小さいものであり、レジソンド砥石として高研削比を得るためには、今一步不満がある。又工程が不安定であり突起の状況にバラツキが大きい等の欠点があつた。

本発明は上記の事情に鑑み、工程が単純かつ安価で、安定して表面に多数の機雷状突起を有する強固な金属コートが得られる方法を提供することを目的とするもので、その要旨は、セラミックス粒子を先ず化学コート法により、活性点の少ない平滑な面に金属コートし、次いで電解法により金属コートするセラミックス粒子の突起を有する金属コート方法にある。

以下本発明に係る金属コート方法を説明する。

本発明において使用するセラミックス粒子は、 $1 \sim 300 \mu$ の大きさのもので、そのまま金属コート処理に供してもよいが、公知の方法によつてセラミックス粒子表面に SnCl_2 を均一に分散塗布する感受性化処理および感受性化処理した粒子

(3)

後に次亜磷酸ナトリウム（以下dという）： $2 \sim 40 \text{ g/g}$ 好ましくは $8 \sim 80 \text{ g/g}$ となる量を少量の純水に溶解し、この水溶液を上記コート液に一度に注入する。反応は2～5分で終了し、粒子は表面が鏡面状の未コート部分のないNi 層によつてコートされる。このNi コートは、電解コート時の活性点が極めて少ない。

上記Ni 化学コートは、その処理液の濃度、混合順序、処理液量と粒子との割合、および操作条件を変えると、Ni コートを形成しないか、或いは、未コート部分が多くなつたり、表面のざらざらしたコートしか得られない。

上記第1次化学Ni コート層厚さは、 0.2μ 程度と非常に薄いためこのままでは電導性が不安定であるので、第2次化学コートにより、もつと厚いNi コート層として、安定な電導性を示す線にする周知の方法により、Ni コート層を $15 \sim 20 \text{ wt}\%$ とする。表面状態は第1次化学Ni コート層の状態を受け継ぎ非常になめらかとなる。

(5)

表面にpd 金属を沈着させる活性化処理を前もつて施しておくことが好ましい。

上記セラミックス粒子を先ずNi 化学コート処理によつて、表面が平滑（鏡面状）で未コート部分のないNi 層で被覆し、次いで電解によつて上記Ni 層の表面に金属を電着し、表面に突起のある砥粒とする。

上記化学コート処理は、次の手順によつて行なわれる。すなわち、醋酸ナトリウム（ $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ 、以下aという）： $6 \sim 80 \text{ g/g}$ 好ましくは、 $8 \sim 20 \text{ g/g}$ 、硫酸ニッケル（ $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ 、以下bという）： $4 \sim 50 \text{ g/g}$ 好ましくは $5 \sim 15 \text{ g/g}$ の濃度のコート液をセラミックス粒子の表面積 1 m^2 当り $0.1 \sim 2 \text{ g}$ 好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ g}$ となるように準備し、所定量のセラミックス粒子を投入混合し、これを $90 \sim 95^\circ\text{C}$ に保持した後、チオ尿素（以下cという）： $0.1 \sim 0.5 \text{ g/g}$ 好ましくは $0.2 \sim 0.4 \text{ g/g}$ となるように添加し、十分攪拌均一化する。上記cを添加した後5分以内好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ 分}$

(4)

例えば、a, b, c, d の濃度を上記範囲外とすると未被覆部分の発生を避け得ない。また、a, b, c, d を所定の濃度範囲としても、a, b, c, d を同時混合してこれにセラミックス粒子を投入したり、a, b, c を混合してセラミックス粒子を投入し、しかる後、d を混合した場合には、Ni コートの反応が行なわれない。また、a, b, 混合水溶液にセラミックス粒子を投入し、攪拌しながらd を添加し、次いでc を添加した場合には、Ni コート反応は行なわれるが表面が非常に粗面化したコートとなる。

a, b の混合液が、粒子の表面積 1 m^2 当り 0.1 g 以下では、未被覆部分が多くなり、 2 g 以上では表面のざらざらしたコート層しか得られない。

次いで、上記Ni コートされたセラミックス粒子を電解槽に入れ、電解コート処理によつて表面に多数の安定した突起を有する金属層で被覆した粒子とする。

上記電解に用いる電解槽は、水平パレル回転型

(6)

で、その一例を第1図ないし第3図に示す。第1図および第2図は、電解槽の縦断面図および横断面図で、図中符号1は有底円筒状で円筒軸線1aが水平となるように保持された電解槽本体である。電解槽本体1の開口縁には、フランジ2が取付けられている。このフランジ2には、蓋部3が着脱自在に取付けられ、電解槽本体1を密閉している。蓋部3の中心には、蓋部を貫通し、上記円筒軸線1aに沿う陽極棒4が固定されている。電解槽本体1および蓋部3は通常合成樹脂等電気的絶縁物でつくられている。

蓋部3の内面には、陽極棒4を同心状に囲む有底円筒状の網状の隔膜5の開口縁が取付けられ、陽極室6および後述する陰極が設けられた陰極室7に区分されている。隔膜5の網目はセラミックス粒子を通過しない大きさで、また陽極室6および陰極室7には、発生するガスを排出する陽極室排出管10および陰極室排出管11が取付けられている。

電解槽本体1の内周面1bには、円筒軸線1a

(7)

NH_4Cl	:	6g/l
NaCl	:	13g/l
$\text{pH}(\text{NH}_4\text{OH})$:	6

等電気電導度の高いものが望ましい。

金属の電解コートの操作は、陽極室6に原料金属12を十分充填し、陰極室7には所定量の鍍面Niコートしたセラミックス粒子13を入れ、電解槽容量の $2/3$ 程度の電解液14を注入する。この電解槽を円筒軸線1aを中心として、所定回転速度で回転駆動し電解を行なう。その際セラミックス粒子13は、円筒内周面1bをころがりながら、一定の安息角を保持する位置に止まる。陰極8は順次周期的にセラミックス粒子13によって覆われる。この電解槽は、上記粒子13によって完全に覆われた(角θ内)陰極のみに通電する間歇通電方式である。

上記電解槽の回転数は、突起の成長の大きさを左右する。最適回転数は電解槽の直径によって多少異なるが、通常15rpm程度がよい。回転数が余り大きくなると、個々の粒子のころがりが悪く

(9)

に平行かつ等間隔に4本(通常3~5本)の陰極8が設けられ、負に印加させる端子9が電解槽本体1の外部に引出されている。また、電解槽は円筒軸線1aを中心として回転駆動され、第3図に示す角θの間にある陰極のみが通電されるようになっている。

上記電解槽に用いる電解液は、目的とする金属の析出が可能で、かつ陰分極が小さいことが望ましい。したがって電解が可能であれば錯化剤は使用しない方がよく、また金属イオン濃度は大きい方がよい。

また、電解液組成は、当然のことながらコートする金属によつて異なるが、例えば、Niコートの場合の液組成は、

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	210g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	48g/l
H_3PO_3	:	19g/l
pH	:	5~6

C₀ コートの場合には、

$\text{CoSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	150g/l
---	---	--------

(8)

なり、内周面1bに粒子が固着したり、複数個結合してコートされる割合が増加し、単粒製品収率が低下する。しかし、この電解方式では、回転数が大きくなる程、突起の成長がよくなり嵩比重は小さくなる傾向があり、嵩比重をを測定することにより突起数、大きさが判定出来る。

すなわち、電解操作条件を選んで電解コートすることにより、所望の突起を有する金属によつてコートされたセラミックス粒子が得られる。

以下実施例を示し本発明を具体的に説明する。

実施例1

a: 15g/l、b: 10g/lの濃度のコート浴4.8lに#170/200のCBN 10.00CT(カラット)を投入混合し、これを93℃に保持して、C: 2gを添加して十分攪拌した。cを投入して0.5分後にd: 6.5gを少量の純水に溶解した水溶液を一度に注入した。反応は約3分で終了した。ついで、上記NiコートCBNを水洗浄後第2次化学コート浴5.3l(a: 4.1g/l、b: 2.6g/l、クエン酸ナトリウム:

00

5.9 g/l、コハク酸ナトリウム 5.4 g/l を溶解した水溶液)に投入し、80~85℃に保持し、粒子が沈降しない程度に攪拌しながら、d:120grを溶解した水溶液1ℓを、8時間かけて注入し反応させてNiコート量17.2% (総重量1208.5CT)の鏡面状のNi層によつて被覆されたCBNが得られた。

このCBN粒子を、内寸法125mmφ×200mmL、塩化ビニール製の第1図に示した電解槽の陰極室に入れ、コバルト金属原料を陰極室に充填して電解槽を組立てた。

電解液は、前記、 $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 150g/l、 NH_4Cl : 8g/l、 NaCl : 13g/l、pH: 8のコバルトコート液を活性炭で処理し、突起の成長に有害な界面活性剤等の有機不純物を除去した後、1.4ℓを陽極室排出管より注入して用いた。

上記電解槽を18rpmで回転しながら、5Aの電流を流して78時間47分の電解を行なった。しかし通電は間歇的で、4本の陰極のうち、被コ

(11)

実施例1と同じNi化学コートしたCBN: 200CTを、内寸法125mmφ×35mmLとした外は、陰極数、通電角θその他を同じにした電解槽に充填し、コバルトコート電解液250ml、電流1Aで約3日の電解を種々な回転数で行ない、それぞれの回転数における金属コート量のwt%、および粒子の嵩比重を測定した。結果を第1表に示す。

第 1 表

回転数 (rpm)	18	14	9	6
金属コート量 (wt%)	60.1	60.06	60.15	59.92
嵩比重	1.65	1.76	1.90	2.15

回転数と嵩比重の関係は、第4図に示すように回転数が多い程小さくなる連続した曲線となる。

この理由は、回転数が遅いと電解液の攪拌が不十分となり、微小粒子表面層と内部で電解液の濃度に差を生じ、内部の濃度分極が大きくなり、内

(12)

部粒子13に掘設している(第3図に示す角θが60°の区間)陰極のみに通電したので、通電時間は49時間12分であり、通電量は246AHであつた。電解中、24時間経過毎にpHの調整を行なつた。電解終了後、コバルトコートしたCBN粒子を取出し、洗浄、乾燥後秤量したところ、総重量は2501.9CTでコート量は60.3wt%、陰極側電流効率率は95.83%であつた。

上記コバルトコートした粒子を篩分級により、単粒コート品(良品)と複数個結合粒(不良品)とに分離したところ、良品の収率は、86.5%であつた。また良品についてASTM法により嵩比重を測定したところ多量の突起を有するため、1.61と極めて小さい値を示した。

なお、電解コートを行なう代わりに、通常の方法で、Ni化学コートによりNiを60wt%コートしたが、同様に測定した粒子の嵩比重は、2.9~3.2を示し、電解法によるCoコートが優れていることを示した。

実施例2

(13)

部に電流が流れ難くなつて、表面層に電流が集中し、表面層の電流密度が大となり、均一な電解コート層に近くなるためと思考する。

また、逆に回転数が速く、攪拌が充分に行なわれ、濃度分極の全くない理想的な状態であれば、粒子表面積すべてが、同じ電位となることも可能のように、電導度のよい電解液を用いているので、電流密度が極めて小さくなり、粒子表面の活性点への結晶成長が優先するので突起を生じ、一旦生成した突起には電流の集中が起り、突起の成長が促進されるものと思料する。

上記得られた4種類のCBNコバルトコート砥粒を用いてレジンボンド砥石、6A2型(機度: 75、100D×35T×2X×3W×15E×3B.1H)を製作し、研削比を測定した。

試験装置: 砥石軸モータ1.5KWの自動車工具研削盤、使用材料: 高周波ステッキバイトJISB型、(SKH-57相当、HRC: 68)砥石周速: 1160m/min、切込: 100μ/pass、テーブル送り速度: 2m/minでトラバース研削

04

した。

その結果を第5図に示す。図より明らかなように、嵩比重の小さなもの程、突起が多数で大きく、研削比が大となり、砥粒として優れ、砥石が長持ちすることを示した。この理由は、突起が大きくなる程、樹脂の砥粒保持力が大となり、かつ研削時の熱放散がよくなるためと考える。

実施例8

φ280/270のCBN 200CTを実施例1と同様にしてNi 化学コートし、総重量286.89CT (Ni 量15.5wt%)のNi コートCBN 粒子とした。

この粒子を被コート粒子とし、ニッケル金属材料を陽極室に入れ、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 210\text{g/l}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 48\text{g/l}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 : 19\text{g/l}$ 、pH: 5~6のニッケルコート電解液200mlを用い、実施例2と同じ電解槽を用いて、電解Ni コートした。電解槽の回転数は、15rpm、電流1Aにより、73時間10分の間歇通電を行ない、ほぼ24時間毎に電解液のpH調整を行なつた。

第3図は、陰極の通電区間を示す図、第4図および第5図は、CBN を Ni 化学コートコパルト金属コートした砥粒に関するもので、第4図は、電解槽の回転数と嵩比重との関係を示す図、第5図は、嵩比重の異なる砥粒によつて製造したレジソボンド砥石の研削比と、上記嵩比重との関係を示す図である。

1……電解槽本体、1a……円筒軸線、1b……内周面、2……フランジ、3……蓋部、4……陽極棒、5……網状隔膜、6……陽極室、7……陰極室、8……陰極、9……端子、10……陽極室排出管、11……陰極室排出管、12……原料金属、13……表面コートされたセラミックス粒子、14……電解液。

出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 志 賀 正



た。この間の通電時間は、48時間46分であり、通電量は、48.8AHであつた。

電解終了後、Ni コートされたCBN 粒子を取出し、洗浄、乾燥後秤量したところ、499.3CTとなり、コート量は59.94%で、陰極側電流効率は、98.3%であつた。

得られたNi コートCBN を実施例1と同様にして良品の割合を測定したところ88.2%で、その嵩比重は、1.86であつた。

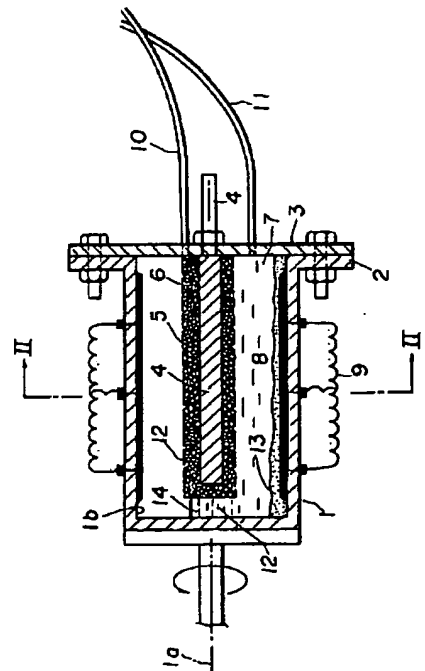
以上述べたように、本発明に係る金属コート方法は、セラミックス粒子に未コート部分、電解活性点の少ない化学コートを施した後、特殊な電解槽によつて電解コートすることにより、表面に多数の大きい突起を有する金属層によつて均一かつ強固に被覆することが出来、レジソボンド砥石の砥粒として優れたものが得られる。

4. 図面の簡単な説明

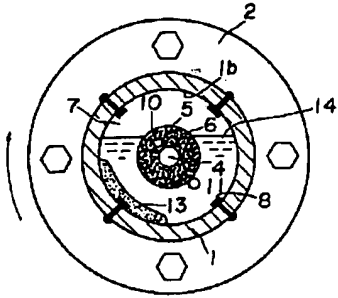
第1図ないし第3図は、本発明の方法において使用する電解槽の一例を示すもので、第1図は縦断面図、第2図は、第1図のI-I線視断面図、

(19)

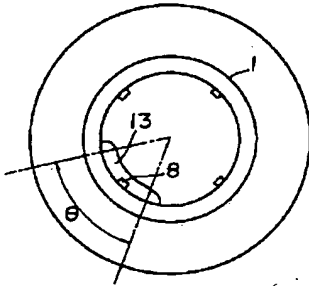
第1図



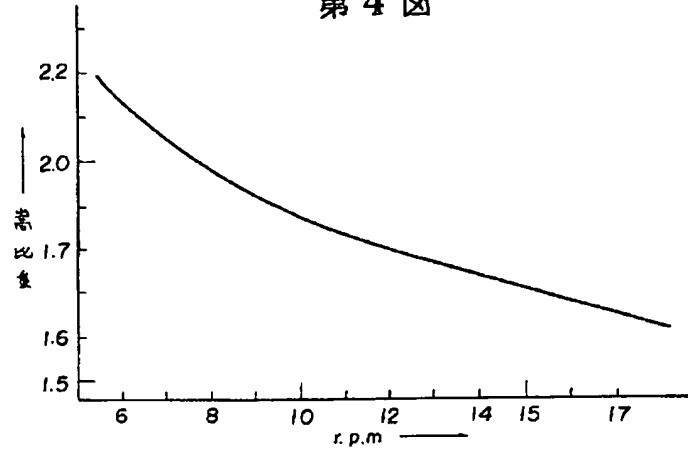
第2図



第3図



第4図



第5図

